

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年3月29日(2007.3.29)

【公開番号】特開2004-315821(P2004-315821A)

【公開日】平成16年11月11日(2004.11.11)

【年通号数】公開・登録公報2004-044

【出願番号】特願2004-117946(P2004-117946)

【国際特許分類】

**C 0 8 F 34/02 (2006.01)**

**B 0 1 D 53/22 (2006.01)**

**B 0 1 D 67/00 (2006.01)**

**B 0 1 D 71/32 (2006.01)**

**C 0 9 D 137/00 (2006.01)**

【F I】

C 0 8 F 34/02

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 67/00 5 0 0

B 0 1 D 71/32

C 0 9 D 137/00

【手続補正書】

【提出日】平成19年2月7日(2007.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

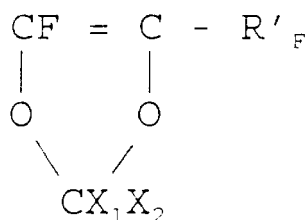
ジオキソールの含有量 95モル%を有し、次の：

- ASTM 3418 (DSC)法に準拠して測定されるT<sub>g</sub>が180 ~ 195 である；

- ASTM D 2857-87法に準拠してパーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D 80)中で30の温度で測定される固有粘度が、13 cc/g ~ 100 cc/gである；

特性の組み合わせを有する、式(IA)：

【化1】



(IA)

(式中、R'<sub>F</sub>はR<sub>F</sub>またはOR<sub>F</sub>(ここで、R<sub>F</sub>は1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基である)に等しく；X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は互いに同一または異なって、FまたはCF<sub>3</sub>である)のパーフルオロジオキソールの非晶質パーフルオロ化ホモポリマーおよびコポリマー。

【請求項2】

式(IA)において、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である(TTD)、請求項1に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項3】

式(IA) (式中、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である)のパーフルオロジオキソールのホモポリマーから選択される、請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】

モノマーが、次の：

- テトラフルオロエチレン(TFE)およびヘキサフルオロプロペン(HFP)から選択される $C_2 \sim C_6$ パーフルオロオレフィン；
- パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)  $CF_2=CFOR_f$  (式中、 $R_f$ は $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル、好ましくは $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ である)；
- パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル $CF_2=CFOX$  (式中、 $X$ は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキルまたは1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$  (パー)フルオロ-オキシアルキル、好ましくはパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)；
- パーフルオロジオキソール(ここで、式(IA)において、 $R'_F$ の代わりに1つのF原子があり； $X_1$ および $X_2$ は互いに同一または異なって、Fまたは $R_f$ から選択され、好ましくは $X_1 = X_2 = CF_3$ である)；
- 一般式  $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$  (A-I)

(式中：

- $R_{A1}$ は、直鎖もしくは分岐鎖の $C_2 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基、 $C_5 \sim C_6$ の環状基、または1~3個の酸素原子を有する $C_2 \sim C_6$ の直鎖もしくは分岐鎖のパーフルオロオキシアルキル基であり； $R_{A1}$ は次の：Cl、BrおよびIから選択される、同一または異なる1~2個の原子を任意に含有することができ；

-  $X_{A1} = F$ である)、

のパーフルオロビニルエーテル(MOVE)、化合物(MOVE I)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ および(MOVE II)  $CF_2=CFOCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ が好ましい

の1つ以上から選択される、請求項1または2に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項5】

反応温度が60より低く、好ましくは30~50であり、且つ、使用された反応器中で、反応混合物が金属表面と接触しない、エマルジョン、懸濁またはマイクロエマルジョンで行われる、請求項1~4のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマーを得る重合の方法。

【請求項6】

マイクロエマルジョンで行われる、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

ガラスにより、またはエナメルもしくはフッ素化ポリマー、好ましくはPTFE、MFA、PFA、FEP、PCTFEから選択される不活性材料により内部を被覆された重合反応器を用いる、請求項5または6に記載の方法。

【請求項8】

反応器がガラス製である、請求項5~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

以下に記載の分析方法により測定された場合にイオン性末端基を全く有さず、ポリマーが、10時間~60時間の反応時間で、100より低い温度において操作され、200~500 nmの波長をもつUV放射の存在中に、フッ素化に不活性な溶剤の溶液中で、任意に不活性ガスと混合した元素状フッ素で処理することにより得ることができ；

不安定なイオン性末端基の実質的な不存在を測定するのに用いる方法は、ニコレット(登録商標)ネクサスFT-IR装置(256スキャン、解像度 $2 \text{ cm}^{-1}$ )によるフーリエ変換IR分光法で行われ、直径5 mmおよび厚さ50~300ミクロンを有する、焼結ポリマーの粉末ペレット(1.75~10.5 mgのポリマー)を用いて、まず $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ のスキャンを行い、次いでペレットをアンモニア蒸気で飽和した環境に12時間保持し、次いで最初のIRスペクトルと

同じ条件下でIRスペクトルを記録し；

未処理の試験片に関するスペクトル(開始スペクトル)のシグナルから、アンモニア蒸気への曝露後の試験片のスペクトルの対応するシグナルを減ずることにより2つのスペクトルを合成することにより、次の式：

【数 1】

”差スペクトル”

[ペレット重量 (g) / ペレット面積 (cm<sup>2</sup>)]

により標準化される「差」スペクトルを得、

アンモニア蒸気との反応後のCOOHおよびCOF末端基(末端基がこの反応物とともに検出可能なピークを生じさせる)に関する吸光度を測定し；

エム・ピアンからの刊行物(「エンドグループスインフルオロポリマーズ」、ジャーナル・オブ・フルオライン・ケミストリー、第95巻(1999)、第71~84頁、本明細書中に参照として組み込まれる)の第73頁の表1に報告された吸光係数を用いることにより、吸光度をミリモル/kg-ポリマーに変換する；

本発明の方法により製造した、式(IA)のジオキソールのホモポリマーまたはコポリマーのフッ素化により得られたポリマーのスペクトル中で、3600~3500および1820~1770 cm<sup>-1</sup>(COOH基のピーク)ならびに1900~1830 cm<sup>-1</sup>(COF基)の対応する波長領域で、該イオン性末端基の量が0.05ミリモル/Kg未満であり、かつIRスペクトルのベースラインの凹凸から区別可能なピークがない、請求項1~4のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項 1 0】

不安定なイオン性末端基が、COF、COOHまたはそれらのエステル、塩もしくはアミド誘導体である、請求項9に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項 1 1】

フッ素化工程で用いる放射が200~500 nmの範囲の波長を有し、反応温度が0~+100、好ましくは+20 ~+50 の範囲である、請求項9または10に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項 1 2】

フッ素化工程において、溶剤中のポリマー濃度が1~10重量%の間である、請求項9~11のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項 1 3】

好ましくは沸点が200より低いパーフルオロアルカンおよびパーフルオロポリエーテル；ならびに第3級パーフルオロアミンから選択されるパーフルオロ化溶剤を用いる、請求項9~12のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマー。

【請求項 1 4】

塗布剤を製造するための、請求項1~4のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマーの使用。

【請求項 1 5】

600~1800 nm、好ましくは1300 nm~1550 nmのIR領域における光学用途のための、請求項9~13のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマーの使用。

【請求項 1 6】

ASTM D 2857-87法に準拠してパーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D 80)中で30の温度で測定される、用いた非晶質ポリマーの固有粘度が、15 cc/g~70 cc/gの間、好ましくは17 cc/g~50 cc/gの間に含まれる、請求項15に記載の使用。

【請求項 1 7】

式(IA)(式中、R'<sub>F</sub> = OCF<sub>3</sub>であり、X<sub>1</sub> = X<sub>2</sub> = Fである)のパーフルオロジオキソールの非晶質パーフルオロ化ポリマーを用いる、請求項15または16に記載の使用。

【請求項 1 8】

気体分離用のフィルムおよび薄膜を製造するための、請求項1~4のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ化ポリマーの使用。

【請求項19】

ASTM D 2857-87法に準拠してパーフルオロヘプタン(ガルデン(登録商標) D 80)中で30の温度で測定される、用いた非晶質ポリマーの固有粘度が、20 cc/g ~ 100 cc/g、好ましくは40 cc/g ~ 80 cc/gの範囲である、請求項18に記載の使用。

【請求項20】

式(IA) (式中、 $R'_F = OCF_3$ であり、 $X_1 = X_2 = F$ である)のパーフルオロジオキソールの非晶質パーフルオロ化ポリマーを用いる、請求項18または19に記載の使用。